


FLUORINATED POLYBENZOXAZOLE

Patent number: JP2000290374
Publication date: 2000-10-17
Inventor: MAEDA KAZUHIKO; MOROI NAGAIRO; ISHIDA MICHIO; TSUTSUMI KENTARO
Applicant: CENTRAL GLASS CO LTD
Classification:
 - international: C08G73/22
 - european:
Application number: JP19990102482 19990409
Priority number(s):

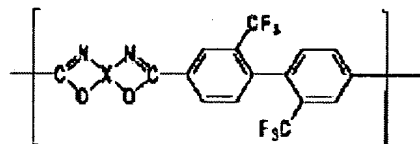
Also published as:

 US6291635 (B1)

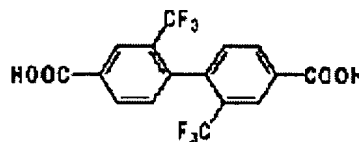
Abstract of JP2000290374

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel fluorinated polybenzoxazole formed by cyclizing a precursor comprising 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyldicarboxylic acid units and bis (aminophenol) compound units and useful as an insulating material for electric and electronic parts and as a coating material for optical parts.

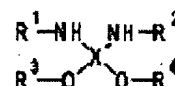
SOLUTION: This fluorinated polybenzoxazole contains structural units represented by formula I in a content of 1-100% and is prepared by cyclizing a precursor, a fluorinated polyhydroxyamide represented by formula IV, prepared by reacting an acid component containing a dicarboxylic acid represented by formula II or its amide-forming derivative with a compound represented by formula III. In the formulas, X is a tetravalent organic group having an aromatic ring or rings provided N and O of each of two sets of N and O are bonded to an aromatic ring of X at mutually ortho-positions so as to form a 5-membered ring; and R1 to R4 are each H or trialkylsilyl. Preferably, the dicarboxylic acid of formula II or its ester-forming derivative accounts for 5-100% of the total dicarboxylic acid used.



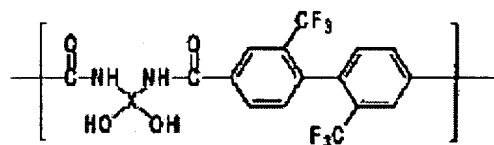
I



II



III



IV

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-290374
(P2000-290374A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 G 73/22

識別記号

F I

C 0 8 G 73/22

ターミナル (参考)

4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-102482

(22) 出願日 平成11年4月9日 (1999. 4. 9)

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 前田 一彦

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

(72) 発明者 諸井 長広

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

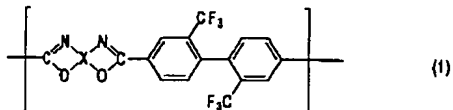
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素ポリベンゾオキサゾール

(57) 【要約】

【課題】 ポリベンゾオキサゾールの機械的強度、熱的安定性などの特性を維持したまま、低誘電率かつ低熱膨張係数を示す含フッ素ポリベンゾオキサゾールを提供する。

【解決手段】



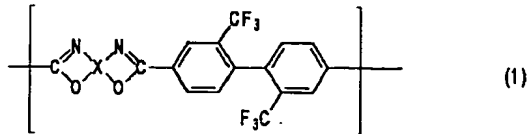
一般式 (1)、(式中、Xは芳香環を含む4価の有機基であり、2組のNとOはそれぞれ五員環を形成するようにXの芳香環に互いにオルト位に結合している。)で表される構成単位を含む含フッ素ポリベンゾオキサゾール。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)、

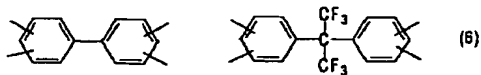
【化1】



(式中、Xは芳香環を含む4価の有機基であり、2組のNとOはそれぞれ五員環を形成するようにXの芳香環に互いにオルト位に結合している。)で表される構成単位を含む含フッ素ポリベンゾオキサゾール。

【請求項2】Xが一般式(6)、

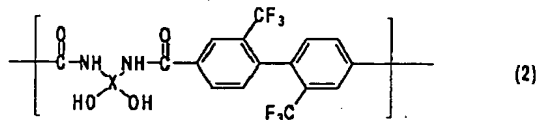
【化2】



(式中、各芳香環は互いにオルト位に未結合手を有し、芳香環の水素原子はハロゲン(フッ素、塩素、臭素およびヨウ素)で置換していてもよい。)で表される有機基である請求項1記載の含フッ素ポリベンゾオキサゾール。

【請求項3】一般式(2)、

【化3】



(式中、Xは一般式(1)におけるXと同じ)で表される含フッ素ポリヒドロキシアミド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な含フッ素ポリベンゾオキサゾールおよびその前駆体である含フッ素ポリヒドロキシアミドに関する。

【0002】

【従来の技術】一般にポリベンゾオキサゾールは引っ張り強度、曲げ強度などの機械的強度が大きく、熱分解温度、熱変形温度などの熱的安定性に優れる等の多くの特徴があり、ポリイミドと並ぶ高性能エンジニアリングプラスチックとして位置づけられている。その基本骨格および製造方法については特公昭42-19271号公報などによって知られている。

【0003】これらの樹脂について半導体用部材に使用する保護膜等の用途を想定すると、低誘電率と同時に低熱膨張係数であることも重要なポイントとなる。すなわち、膜の熱膨張係数を低くすることで、半導体分野において基板として広く使用されているシリコンと熱膨張係数を実質上等しくすることができ、膜を形成したデバイ

2

スが反するという現象を回避できるのである。そのためには、熱膨張係数をシリコン程度の値にまで低下させる工夫が求められ、ポリイミドについては、分子鎖を直線剛直にすることでイミド環の面配向を効率良く起こし、その結果として熱膨張を抑制しようとする試みがなされている。

【0004】ポリベンゾオキサゾールにおいてもポリイミド同様に低誘電率と低熱膨張係数が望まれる。これらの点に関して、ポリベンゾオキサゾールはポリイミドと比較してカルボニル基を持たない環状構造であることから分極が小さく誘電率が低くなることが期待され、特にフッ素を導入したポリベンゾオキサゾールでは、さらに電子密度が低下することで誘電率がポリイミドよりも大幅に小さくなると考えられる。

【0005】ところで、フッ素を含有するポリベンゾオキサゾールに関しては、耐水性改良や新たな機能性、例えば光学的、電気的性質を付与するために含フッ素のポリベンゾオキサゾールが特開昭62-207332号公報、特開平3-290434号公報などで報告されている。

【0006】しかしながら、従来の含フッ素ポリベンゾオキサゾールの構造に見られるようなヘキサフルオロイソプロピリデン基のみの導入では十分低い熱膨張係数を持たせることが困難であり、さらに低い誘電率の要求にも対応できていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は従来知られているポリベンゾオキサゾールの機械的強度、熱的安定性などの特性を維持したまま、低誘電率かつ低熱膨張係数を示す含フッ素ポリベンゾオキサゾールを提供する。

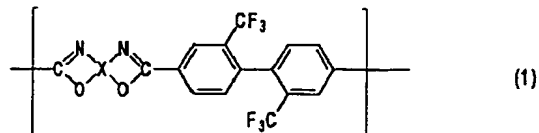
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため、ポリベンゾオキサゾールの構造を詳細に検討したところ、分子中にフッ素原子を効率的に導入することで誘電率の低下を実現し、かつ分子構造を直線剛直にすることによって熱膨張係数を低下させ得ることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、一般式(1)、

【0010】

【化4】

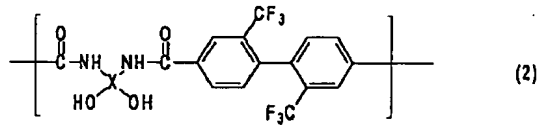


【0011】(式中、Xは芳香環を含む4価の有機基であり、2組のNとOはそれぞれ五員環を形成するようにXの芳香環に互いにオルト位に結合している。)で表される構成単位を含む含フッ素ポリベンゾオキサゾールお

よびその前駆体である一般式(2)、

【0012】

【化5】



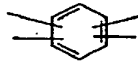
【0013】(式中、Xは一般式(1)におけるXと同じ)で表される含フッ素ポリヒドロキシアミドである。

【0014】本発明の含フッ素ポリベンゾオキサゾールは一般式(1)で表される構成単位からなるかまたは該構成単位が1~100モル%の範囲のポリマーである。一般式(1)で表される構成単位が1モル%以下の場合、それから得られた膜の誘電率が充分低くはならず、また、熱膨張係数も低くならないことが好ましくない。

【0015】一般式(1)におけるXは芳香環を含む4価の有機基であれば特にその構造に限定されないが、一般式

【0016】

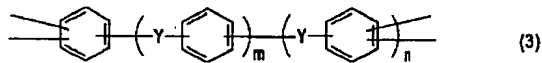
【化6】



【0017】または、下記一般式(3)で示される基が例示できる。

【0018】

【化7】



【0019】ここで、式中のYはそれぞれ独立に単結合、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-CF₂-、-C(CF₃)₂-であり、m、nはそれぞれ0~3の整数である。これらの一般式中のベンゼン環は、適宜、低級アルキル基、塩素、酸素、フッ素等のハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0020】一般式(3)で表される基としては、mが0、nが1のものが好ましい。特に好ましいものとして下式(6)のものが例示できる。これらの一般式中のベンゼン環は、適宜、低級アルキル基、塩素、酸素、フッ素等のハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0021】

【化8】

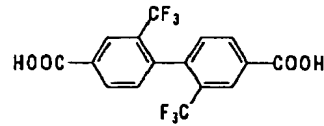


【0022】本発明の含フッ素ポリベンゾオキサゾール

は、その製造方法は限定されないが、下記式

【0023】

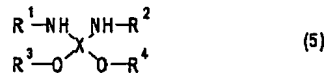
【化9】



【0024】で表される 2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、またはそのアミド形成性誘導体を含む酸成分と、一般式

【0025】

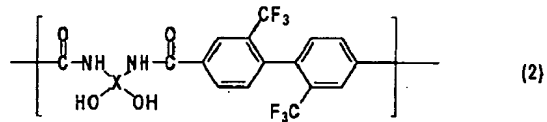
【化10】



【0026】(式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立に、水素またはトリアルキルシリル基であり、Xは一般式(1)に同じである。)で表されるビス(アミノフェノール)化合物とを反応させて得られる前駆体であって、一般式(2)、

【0027】

【化11】



【0028】(式中、Xは一般式(1)におけるXと同じ)で表される含フッ素ポリヒドロキシアミドを閉環反応させることで得られる。

【0029】この場合、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸のアミド形成性誘導体としては、該ジカルボン酸のジクロライド、ジプロマイド等の酸ハロゲン化物、該ジカルボン酸のジメチルエステル、ジエチルエステル等のジアルキルエステル等が使用できる。本発明の含フッ素ポリベンゾオキサゾールでは、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸またはそのアミド形成性誘導体は、使用する全ジカルボン酸中5~100%程度が好ましく、5%未満の場合は誘電率が充分低くならず、また吸水性も高くなるので好ましくない。

【0030】本発明の含フッ素ポリベンゾオキサゾールを製造するのに用いられる2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸またはそのアミド形成性誘導体以外の酸成分としては分子中に2つのカルボン酸基を有するジカルボン酸化合物またはそのアミド形成誘導体であれば制限されない。その併用できるジカルボン酸化合物としては、シュウ酸、マロン

酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、

3, 3'-ジカルボキシルジフェニルエーテル、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルエーテル、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルメタン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルメタン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルメタン、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルジフル

オロメタン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジカルボキシルジフェニル

スルホン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルホン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルホン、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルスルフィド、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルフィド、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルフィド、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルケトン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルケトン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4'-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3, 4'-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス安息香酸、3, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス安息香酸、4, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス安息香酸、2, 2-ビス(4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル)スルホン、5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸、4-(パーフルオロネニルオキシ)フタル酸、2-(パーフルオロネニルオキシ)テレフタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸などのパーフルオロネニルオキシ基含有のジカルボン酸、5-(パーフルオロヘキ

セニルオキシ)イソフタル酸、4-(パーフルオロヘキセニルオキシ)フタル酸、2-(パーフルオロヘキセニルオキシ)テレフタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸などのパーフルオロヘキセニルオキシ基含有のジカルボン酸、等の芳香族ジカルボン酸が例示できる。

【0031】また本発明の含フッ素ポリベンゾオキサゾールの製造に用いられるジカルボン酸のアミド形成性誘導体としては、該ジカルボン酸のジクロライド、ジブロマイド等の酸ハロゲン化物、該ジカルボン酸のジメチルエステル、ジエチルエステル等のジアルキルエステル等が挙げられる。

【0032】本発明の含フッ素ポリベンゾオキサゾールの製造に用いられるビス(アミノフェノール)化合物を具体的に例示するならば、2, 4-ジアミノ-1, 5-ベンゼンジオール、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)メタン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ジフルオロメタン等が挙げられ、さらには一般式(5)中のXとしてCF₂、CF₃を少なくとも含有する種々のアミノフェノール化合物も使用できる。これらのうち、誘電率の低下や耐水性の向上などを効率的に実現するためには一般式(5)で示される前記ビス(アミノフェノール)化合物中、X内にヘキサフルオロイソプロピリデン基を有する化合物など、特に一般式(6)、

【0033】

【化12】

40

40

【0034】(式中、各芳香環は互いにオルト位に未結合手を有し、芳香環の水素原子はハロゲン(フッ素、塩素、臭素およびヨウ素)で置換していてもよい。)で表される有機基を有する化合物が好適である。

【0035】また、前記した一般式(5)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物のうちR¹、R²、R³、R⁴がトリアルキルシリル基で表わされるビス(アミノフェノール)化合物のトリアルキルシリル化物も重合反応性を高める目的で使用できる。これらのビス(ア

セニルオキシ)イソフタル酸、4-(パーフルオロヘキセニルオキシ)フタル酸、2-(パーフルオロヘキセニルオキシ)テレフタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸などのパーフルオロヘキセニルオキシ基含有のジカルボン酸、等の芳香族ジカルボン酸が例示できる。

【0031】また本発明の含フッ素ポリベンゾオキサゾールの製造に用いられるジカルボン酸のアミド形成性誘導体としては、該ジカルボン酸のジクロライド、ジブロマイド等の酸ハロゲン化物、該ジカルボン酸のジメチルエステル、ジエチルエステル等のジアルキルエステル等が挙げられる。

【0032】本発明の含フッ素ポリベンゾオキサゾールの製造に用いられるビス(アミノフェノール)化合物を具体的に例示するならば、2, 4-ジアミノ-1, 5-ベンゼンジオール、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)メタン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ジフルオロメタン等が挙げられ、さらには一般式(5)中のXとしてCF₂、CF₃を少なくとも含有する種々のアミノフェノール化合物も使用できる。これらのうち、誘電率の低下や耐水性の向上などを効率的に実現するためには一般式(5)で示される前記ビス(アミノフェノール)化合物中、X内にヘキサフルオロイソプロピリデン基を有する化合物など、特に一般式(6)、

【0033】

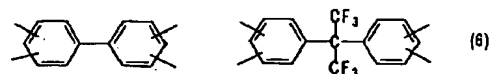
【化12】

40

40

【0034】(式中、各芳香環は互いにオルト位に未結合手を有し、芳香環の水素原子はハロゲン(フッ素、塩素、臭素およびヨウ素)で置換していてもよい。)で表される有機基を有する化合物が好適である。

【0035】また、前記した一般式(5)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物のうちR¹、R²、R³、R⁴がトリアルキルシリル基で表わされるビス(アミノフェノール)化合物のトリアルキルシリル化物も重合反応性を高める目的で使用できる。これらのビス(ア



【0034】(式中、各芳香環は互いにオルト位に未結合手を有し、芳香環の水素原子はハロゲン(フッ素、塩素、臭素およびヨウ素)で置換していてもよい。)で表される有機基を有する化合物が好適である。

【0035】また、前記した一般式(5)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物のうちR¹、R²、R³、R⁴がトリアルキルシリル基で表わされるビス(アミノフェノール)化合物のトリアルキルシリル化物も重合反応性を高める目的で使用できる。これらのビス(ア

ミノフェノール)化合物は、マクロモレキュールズ(Macromolecules)第21巻2305頁(1988年)以下に示される様な3,3'-ビス(トリメチルシロキシ)-4,4'-ビス(トリメチルシリルアミノ)ピフェニルの製造法に準拠して調整することができる。例えば、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシピフェニルのテトラヒドロフラン溶液中でトリエチルアミンの存在下、トリアルキルシリルクロライドを反応させて、3,3'-ビス(トリアルキルシロキシ)-4,4'-ビス(トリアルキルシリルアミノ)ピフェニルを得ることができる。

【0036】本発明の含フッ素ポリベンゾオキサゾールおよびその前駆体である含フッ素ポリヒドロキシアミドは前記酸成分と前記アミノフェノール化合物を反応させることで製造することができる。この重合反応の方法、条件については特に制限されない。例えば、酸成分とアミノフェノール成分を150℃以上で相互に溶解(溶融)させて無溶媒で反応させる方法、酸成分とアミノフェノール成分を有機溶媒中またはポリリン酸中高温(好ましくは150℃以上)で反応させる方法でほとんどまたは完全に閉環したポリベンゾオキサゾールが得られる。また、酸成分とアミノフェノール成分を-20~80℃の温度で有機溶媒中で反応させることで閉環していないかまたは部分的にしか閉環していない一般式

(2)で表される前駆体の含フッ素ポリヒドロキシアミドを得る方法などが採用される。また、塩化リチウムや塩化カルシウムなどの無機塩類や塩基類を重合反応系に添加すると、アミノフェノール成分の分子内水素結合を抑制し、酸性分とアミノフェノールのアミノ基を選択的に反応させ、重合反応性を高めることもできる。

【0037】前駆体である含フッ素ポリヒドロキシアミドまたは部分的に閉環した含フッ素ポリヒドロキシアミドは100℃以上、好ましくは150℃以上の温度で、必要に応じて無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸などの酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミドなどの閉環剤、さらにビリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノビリジン、イミダゾールなどの閉環触媒を適宜添加して、閉環させることでポリベンゾオキサゾールとすることができる。

【0038】本発明にかかるポリベンゾオキサゾールまたは前駆体である含フッ素ポリヒドロキシアミドの重合反応に使用できる有機溶媒としては原料の両成分が溶解すれば特に限定されないが、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、フェノール、o-クレゾール、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン、m-クレゾール、p-クレゾール、3-クロロフェノール、4-クロロフェノール、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、ε-カプロラクトン、α-メチル-γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネ

ト、プロピレンカーボネート、トリエチレングリコール、アセトフェノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが使用可能である。さらに両原料成分の溶解性を損なわない範囲であれば、その他の有機溶媒、例えば、酢酸ブチル、酢酸エチル、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、2-メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールメチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、ブタノール、エタノール、キシレン、トルエン、クロロベンゼン、ターペン、ミネラルスピリット、石油ナフサ系溶媒など特に限定することなく使用できる。

【0039】またこれらの重合反応に際して酸成分としてジハライドを使用する場合、ビリジン、トリエチルアミン、ジメチルアニリンなどのアミン系ハロゲントラップ剤を使用することができる。前記酸成分とアミノフェノール成分は等モルまたはその近傍組成で反応させることが好ましい。

【0040】また前記トリアルキルシリル基含有成分を使用する場合は、重合後にトリアルキルシリル基を含有する重合体となるが、この場合は重合体をメタノールまたは水に添加してトリアルキルシリル基をOH基に変換することができる。

【0041】本発明にかかる含フッ素ポリベンゾオキサゾールまたは含フッ素ポリヒドロキシアミドは、それぞれ、ジメチルアセトアミドに溶解するものは、該溶媒に0.1g/dlの濃度で溶解し、オストワルド粘度計により30℃で測定した還元粘度が0.01dl/g以上、特に0.3dl/g以上のものが好ましい。

【0042】本発明の含フッ素ポリベンゾオキサゾールまたは前駆体である含フッ素ポリヒドロキシアミドは有機溶媒に溶解したワニス状態、または粉末状態、フィルム状態、固体状態で使用に供することが可能である。ワニスで使用する場合は、ガラス、シリコンウエーハ、金属、金属酸化物、セラミックス、樹脂などの基材上にスピンコート、スプレーコート、フローコート、含浸コート、ハケ塗りなど通常用いられる方法で塗布することができる。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例をもって説明するが、実施態様はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0044】[実施例1]攪拌装置の付いたガラスライニング製オートクレーブに2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン7.00g(0.02mol)、ビリジン 3.5g、ジメチ

10

20

30

40

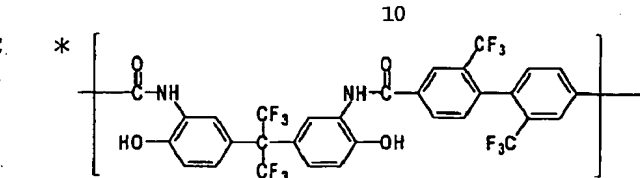
50

ルアセトアミド37gを仕込み、攪拌しながら内温1℃に冷却した。2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンが溶解したところで2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸のジクロライド8.88g

(0.02mol)を20分かけて少量ずつ添加し、30分間反応させて冷却をやめ、添加後5時間重合を進行させた。次いで反応溶液を過剰のメタノール中に滴下し、ポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ別、メタノール洗浄を繰り返した後、50℃で乾燥し、含フッ素ポリヒドロキシアミドを得た。ジメチルアセトアミドに0.1g/dlの濃度で溶解し、オストワルド粘度計により30℃で測定した還元粘度は0.70dl/gであった。得られた含フッ素ポリヒドロキシアミドの赤外吸収スペクトルを図1に示す。得られた含フッ素ポリヒドロキシアミドは

【0045】

【化13】

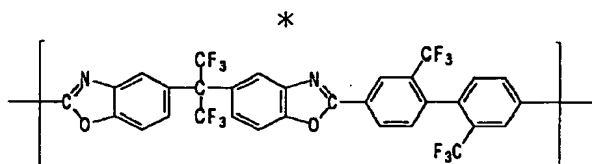


【0046】の構造単位からなる重合体である。

【0047】得られた含フッ素ポリヒドロキシアミドはジメチルアセトアミドに20重量%の濃度になるように再溶解し、溶媒キャスト法でガラス板上に膜厚3.5ミクロンの均一なフィルムを得た。次いで150℃、230℃、300℃で順次30分加熱することで脱水縮合させ、含フッ素ポリベンゾオキサゾールを得た。赤外吸収スペクトルを図2に示す。得られた含フッ素ポリベンゾオキサゾールは

【0048】

【化14】



【0049】の構造単位からなる重合体である。

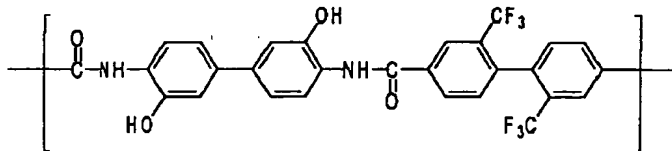
【0050】また、得られた含フッ素ポリベンゾオキサゾールの誘電率の測定を行ったところ1MHzで2.4であった。またこのフィルムの線熱膨張係数を測定したところ50~300℃の平均値として $2 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であった。

【0051】【実施例2】実施例1と同様にして、攪拌装置の付いたガラスライニング製オートクレーブに3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル4.32g(0.02mol)、ピリジン3.5g、ジメチルアセトアミド30gを仕込み、攪拌しながら内温1℃に冷却した。3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジ

※(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸のジクロライド8.88g(0.02mol)を20分かけて少量ずつ添加し、30分間反応させて冷却をやめ、添加後5時間重合を進行させた。次いで反応溶液を過剰のメタノール中に滴下し、ポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ別、メタノール洗浄を繰り返した後、50℃で乾燥し、含フッ素ポリヒドロキシアミドを得た。ジメチルアセトアミドに0.1g/dlの濃度で溶解し、オストワルド粘度計により30℃で測定した還元粘度は0.75dl/gであった。得られた含フッ素ポリヒドロキシアミドは

【0052】

【化15】



【0053】の構造単位からなる重合体である。

【0054】得られた含フッ素ポリヒドロキシアミドはジメチルアセトアミドに20重量%の濃度になるように再溶解し、溶媒キャスト法、ガラス板上に膜厚3.4ミクロンの均一なフィルムを得た。次いで150℃、230

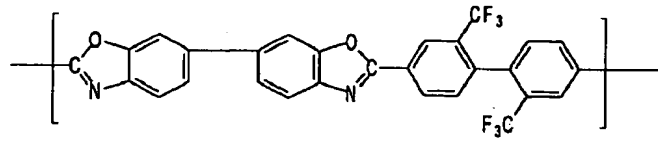
℃、300℃で順次30分加熱することで脱水縮合させ、含フッ素ポリベンゾオキサゾールを得た。得られた含フッ素ポリベンゾオキサゾールは

【0055】

【化16】

11

12



【0056】の構造単位からなる重合体である。

【0057】また、得られた含フッ素ポリベンゾオキサゾールの誘電率の測定を行ったところ1MHzで2.6であった。またこのフィルムの線熱膨張係数を測定したところ50～300℃の平均値として $1.2 \times 10^{-5} /$

【0058】

【発明の効果】本発明の含フッ素ポリベンゾオキサゾールは機械的強度、熱的安定性などの特性を維持したま *

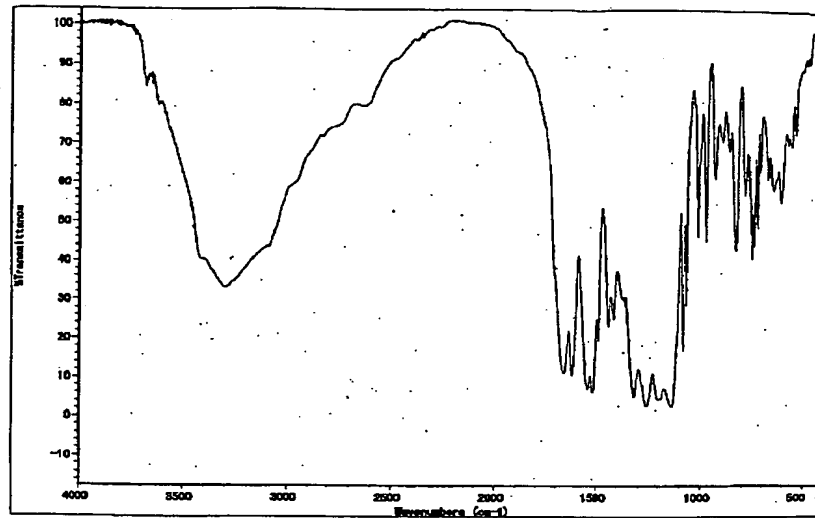
*ま、低誘電率かつ低熱膨張係数を示すため、電気・電子部品の絶縁材や光学部品のコーティング材として有用である。

【図面の簡単な説明】

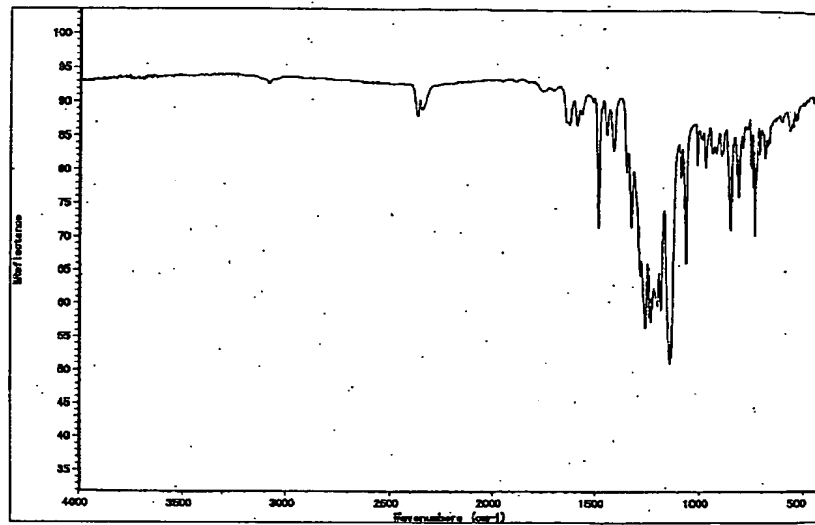
【図1】実施例1で得られた含フッ素ポリヒドロキシアミドのフィルムの赤外吸収スペクトルである。

【図2】実施例1で得られた含フッ素ポリベンゾオキサゾールのフィルムの赤外吸収スペクトルである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 石田 道夫
 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
 ル硝子株式会社化学研究所内
 (72)発明者 堤 憲太郎
 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
 ル硝子株式会社化学研究所内

F ターム(参考) 4J043 PA02 PA04 PC145 PC146
 PC195 PC196 Q833 Q834
 RA52 SA06 SA54 SA85 SB01
 TA12 TA26 TA47 TA70 TB01
 TB02 UA082 UA121 UA122
 UA131 UA132 UB011 UB021
 UB022 UB061 UB062 UB082
 UB121 UB122 UB151 UB152
 UB281 UB282 UB301 UB302
 VA012 VA021 VA022 VA041
 VA042 VA052 VA062 VA082
 VA101 XA03 XA08 XA15
 XA16 XA17 XA18 XA19 XB14
 XB15 XB17 XB19 XB20 XB36
 ZA12 ZA31 ZA43 ZB03 ZB21
 ZB47